

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06179823
PUBLICATION DATE : 28-06-94

APPLICATION DATE : 11-12-92
APPLICATION NUMBER : 04331634

APPLICANT : ASAHI CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : MAEDA KATSUAKI;

INT.CL. : C08L101/00 C08K 3/36 C08K 5/03 C08K 5/13 C08K 5/20 C08K 5/49 C08K 9/04

TITLE : THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION WITH EXCELLENT FLAME RETARDANCY

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a resin composition which has a high degree of flame retardancy, is excellent in fluidity, heat resistance, and impact resistance, and is suited for use as domestic appliance parts, office automation appliance parts, etc., by incorporating a flame retardant and a specific flame retardant aid into a thermoplastic resin.

CONSTITUTION: The resin composition comprises a thermoplastic resin; a flame retardant, and at least one flame retardant aid selected from (a) a combination of a hindered phenol antioxidant and a peroxide decomposer, (b) a dicarboxamide, and (c) a silica coated with a hydrocarbon compound. Even if the amount of the flame retardant, which is the conventional one, is reduced, the composition can have improved flame retardancy. The composition is hence advantageously usable in a wide range of applications where a high degree of flame retardancy is required, such as domestic appliance parts and office automatic appliance parts.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-179823

(43) 公開日 平成6年(1994)6月28日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 101/00	KAH	7242-4 J		
C 08 K 3/36				
5/03	KAL	7242-4 J		
5/13	KAU	7242-4 J		
5/20	KBA	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全14頁) 最終頁に統く

(21) 出願番号 特願平4-331634	(71) 出願人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日 平成4年(1992)12月11日	(72) 発明者 西原 一 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内 (72) 発明者 前田 勝昭 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内 (74) 代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54) 【発明の名称】 優れた難燃性を有する熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 優れた難燃性を有する熱可塑性樹脂組成物を提供すること。

【構成】 (A) 热可塑性樹脂、(B) 難燃剤、及び(C) ①ヒンダードフェノール系酸化防止剤及び過酸化物分解剤、②ジカルボン酸アミド、③炭化水素系化合物被覆シリカから選ばれた一種または二種以上の難燃助剤を含有する難燃性の優れた熱可塑性樹脂組成物。

【効果】 従来の難燃剤を削減しても難燃性を飛躍的に向上させることが可能である。この組成物は高度な難燃性の要求される、家電部品、OA機器部品等を始めとする広い用途分野に好適である。

(2)

特開平6-179823

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 热可塑性樹脂、(B) 難燃剤、及び(C) ①ヒンダードフェノール系酸化防止剤及び過酸化物分解剤、②ジカルボン酸アミド、③炭化水素系化合物被覆シリカから選ばれた一種または二種以上の難燃助剤を含有する難燃性の優れた熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は難燃性の優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、難燃性、耐熱性、耐衝撃性、及び流動性の優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 热可塑性樹脂は、ガラス等の無機物に比較して成形性に優れることに加え、耐衝撃性に優れていますから、自動車部品、家電部品、OA機器部品を始めとする多岐の分野で使用されているが、熱可塑性樹脂の易燃性のためにその用途が制限されている。

【0003】 热可塑性樹脂の難燃化の方法としては、ハロゲン系、リン系、無機系の難燃剤を熱可塑性樹脂に添加することが知られており、それによりある程度難燃化が達成されている。しかしながら、近年火災に対する安全性の要求がとみにクローズアップされ、家電製品、OA機器等に対する米国UL(アンダーライターズ・ラボラトリ)垂直法燃焼試験の規制が年とともに厳しくなっており、より高度の難燃化が要求されている。より高度の難燃化技術としては難燃剤を增量する方法が知られているが、元来高価な難燃剤を大量に使用することは経済的でないだけでなく有毒ガスの発生や機械的性質の低下を助長するために好ましくない。この為、できる限り少量の難燃剤を用いて樹脂を難燃化する手法の開発が望まれていた。

【0004】 従来、機械的性質の低下を防止するために、熱可塑性樹脂に酸化防止剤や過酸化物分解剤を添加することは公知であるが、難燃剤との相互作用により難燃性が向上することは知られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 また、特開昭54-38348、欧州特許311909号公報には、リン系難燃剤に対して、メラミン等のトリアジン系窒素含有化合物が難燃助剤として有効であることが開示されている。しかし、メラミン等のトリアジン化合物は昇華性が高く、かつ衝撃強度の低下が大きいという問題がある。

【0006】 さらには、特開平4-268370号公報には、ポリフェニレンエーテル系樹脂とリン系難燃剤にシリカを配合することにより耐ドリップ性が向上することが開示されている。しかしながら、該公報のシリカは炭化水素系化合物で被覆されていないために樹脂との相溶性が低く、分散不良を起こし難燃性が充分でない。本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点の

ない、即ち従来の難燃剤を大幅に削減でき、かつ難燃性、耐衝撃性、耐熱性及び流動性の優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは熱可塑性樹脂の難燃化技術を銳意検討した結果、従来の(A) 热可塑性樹脂(B) 難燃剤に対して、(C) 特殊な難燃助剤を組み合わせることにより、驚くべきことに従来の難燃剤を削減しても難燃性を飛躍的に向上させることができることを見出し、本発明に到達した。

【0008】 即ち、本発明は(A) 热可塑性樹脂、(B) 難燃剤、及び(C) ①ヒンダードフェノール系酸化防止剤及び過酸化物分解剤、②ジカルボン酸アミド、③炭化水素系化合物被覆シリカから選ばれた一種または二種以上の難燃助剤を含有する難燃性の優れた熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

【0009】 以下、本発明を詳しく説明する。

【0010】 本発明の樹脂組成物は、(A) 热可塑性樹脂と(B) 難燃剤と(C) 特殊な難燃助剤を含有し、そのいずれを欠いても発明の目的を達成することができない。上記(A) 成分は成形用樹脂組成物の主成分をなし、成形品の強度保持の役割を担い、(B) 成分は(C) 成分と共に(A) 成分に対して難燃性を付与するための成分である。

【0011】 ここで、(C) 成分の第一番目の難燃助剤のヒンダードフェノール系酸化防止剤及び過酸化物分解剤は、燃焼初期の熱可塑性樹脂の熱分解を抑制することにより、難燃剤の難燃効率を向上させる。特に上記剤の併用が重要であり、その結果、熱分解の抑制効果が増大する。また、第二番目の難燃助剤のジカルボン酸アミドは、リン系難燃剤との反応によりホスホルアミドを生成し、熱可塑性樹脂へのリンの結合を促進することにより難燃効率を向上させる。さらに、第三番目の難燃助剤の炭化水素系化合物被覆シリカは、燃焼時に成形体の表面を覆い、断熱性の向上及び酸素との接触の抑制により、難燃効率を向上させる。特に、上記シリカは、炭化水素系化合物で被覆されることが重要であり、その結果、分散性が向上する。このように特殊な難燃助剤を用いることによって、難燃性が大幅に向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】 本発明の上記(A) 成分は、一般の熱可塑性樹脂であり、とくに制限はないが、好ましくはポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリフェニレンエーテル系、ポリアミド系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系等の熱可塑性樹脂であり、単独もしくは二種以上を混合したものも含む。ここで特に熱可塑性樹脂としてポリスチレン系熱可塑性樹脂がより好ましい。上記ポリスチレン系樹脂は、ゴム変性スチレン系樹脂またはゴム非変性スチレン系樹脂である。

(3)

特開平6-179823

3

【0013】本発明の熱可塑性樹脂として最も好ましい組合せは、ゴム変性スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルとのポリマーブレンド体である。

【0014】本発明の上記(A)成分のゴム変性スチレン系樹脂は、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び必要に応じ、これと共に重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合、または乳化重合することにより得られる。

【0015】このような樹脂の例としては、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体)、AAS樹脂(アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体)、AES樹脂(アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体)等が挙げられる。

【0016】ここで前記ゴム状重合体は、ガラス転移温度(T_g)が-30°C以下であることが必要であり、-30°Cを越えると耐衝撃性が低下する。

【0017】このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体(EPM)等を挙げることができ、特にジエン系ゴムが好ましい。

【0018】上記のゴム状重合体の存在下に重合させるグラフト重合可能な単量体混合物中の必須成分の芳香族ビニル単量体は、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、2, 4, 5-トリブロモスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

【0019】また、ゴム変性スチレン系樹脂の成分として必要に応じ、芳香族ビニル単量体に共重合可能な単量体成分を一種以上導入することができる。耐油性を高める必要のある場合は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体を用いることができる。

【0020】そして、ブレンド時の溶融粘度を低下させる必要のある場合は、炭素数が1~8のアルキル基からなるアクリル酸エステルを用いることができる。また更に重合体組成物の耐熱性を更に高める必要のある場合は、 α -メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、N-置換マレイミド等の単量体を共重合してもよい。上記ビニル芳香族単量体と共に重合可能なビニル単量体は、単量体混合物中に0~40重量%の範囲にあることが好ましい。

【0021】本発明のゴム変性スチレン系樹脂における

10

4

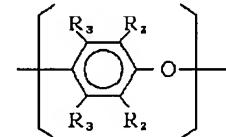
ゴム状重合体は、好ましくは5~80重量%、特に好ましくは10~50重量%、グラフト重合可能な単量体混合物は、好ましくは95~20重量%、更に好ましくは90~50重量%の範囲にある。この範囲外では目的とする重合体組成物の耐衝撃性と剛性のバランスが取れなくなる。更にはスチレン系重合体のゴム粒子径は、0.1~5.0 μmが好ましく、特に0.2~3.0 μmが好適である。上記範囲内では特に耐衝撃性が向上する。

【0022】本発明のゴム変性スチレン系樹脂の分子量の尺度である還元粘度 η_{sp}/c (0.5 g/dl、トルエン溶液、30°C測定)は、0.30~0.80 dl/gの範囲にあることが好ましく、0.40~0.60 dl/gの範囲にあることがより好ましい。ゴム変性スチレン系樹脂の還元粘度 η_{sp}/c に関する上記要件を満たすための手段としては、重合開始剤量、重合温度、連鎖移動剤量の調整等を挙げることができる。すなわち、分子量を高めるためには上記因子を低下させ、一方分子量を下げるためには、上記因子を上昇させる。

【0023】本発明の(A)成分の好ましいポリフェニレンエーテル(以下PPEと略称する)は、下記式で示される結合単位からなる単独重合体及び/又は共重合体である。

【0024】

【化1】



30

40

【0025】但し、R₁、R₂、R₃、R₄は、それぞれ水素、炭化水素、または置換炭化水素基からなる群から選択されるものであり、互いに同一でも異なっていてもよい。このPPEの具体的な例としては、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニルエーテル、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体等が好ましく、中でもポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニルエーテル)が好ましい。かかるPPEの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば米国特許第3, 306, 874号明細書記載の方法による第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば、2, 6-キシレノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第3, 306, 875号明細書、米国特許第3, 257, 357号明細書、米国特許第3, 257, 358号明細書及び特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報に記載された方法で容易に製造できる。本発明にて用いる上記PPEの還元粘度 η_{sp}/c (0.5 g/dl、クロロフォルム溶液、30°C測定)は、0.20~0.70 dl/gの範囲にあることが好ましく、0.30~0.60 dl/gの範囲にあることがより好まし

(4)

特開平6-179823

5

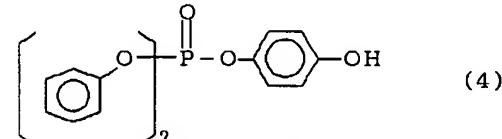
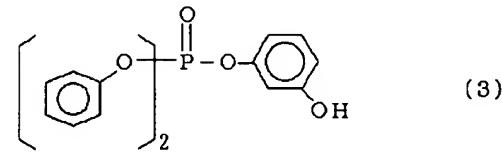
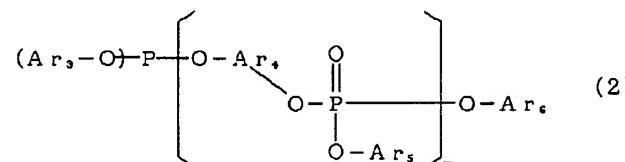
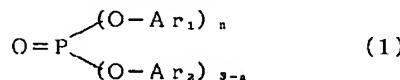
い。PPEの還元粘度に関する上記要件を満たすための手段としては、前記PPEの製造の際の触媒量の調整などを挙げることができる。

【0026】本発明の(B)成分の難燃剤は、ハロゲン系、リン系及び無機系の難燃剤である。

【0027】上記ハロゲン系難燃剤は、芳香族ハロゲン化合物、ハロゲン化ホキシ樹脂、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化芳香族ビニル系重合体、ハロゲン化シアヌレート樹脂、ハロゲン化ポリフェニレンエーテル等である。この中で特に好ましいハロゲン系難燃剤は、デカブロモジフェニルオキサイド、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールAのオリゴマー、ブロム化ビスフェノール系エポキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系フェノキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系ポリカーボネート、ブロム化ポリスチレン、ブロム化架橋ポリスチレン、ブロム化ポリフェニレンエーテル、ポリジブロムフェニレンエーテル、デカブロモジフェニルオキサイドビスフェノール縮合物及び含ハロゲンリン酸エステル等である。

【0028】また、上記リン系難燃剤は、有機リン化合物、赤リン、及び無機系リン酸塩等である。

【0029】本発明のリン系難燃剤の有機リン化合物は、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ビホスフィン、*



【0033】(但し、Ar1、Ar2、Ar3、Ar4、Ar5、Ar6はフェニル基、キシレニル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ブチルフェニル基から選ばれる芳香族基であり、リン酸エステル中に少なくとも1個のヒドロキシル基が上記芳香族基に置換されている。また、nは0~3の整数を表わし、mは1以上の整数を表わす。)本発明のヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルの中でも特に、下記式(3)のジフェニルレゾルシニルfosfateまたは式(4)のジフェニルハイドロキノニルfosfateが好ましく、その製造方法は、例えば特開平1-223158号公報に開示されており、フェノール、ヒドロキシフェノール、塩化アルミニウム及びオキシ塩化リンの反応により得られる。

【0034】

【化3】

6

*ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル等であり、具体的には、トリフェニルfosfate、メチルネオベンチルfosfate、ベンタエリスリトールジエチルジfosfate、メチルネオベンチルfosfate、フェニルネオベンチルfosfate、ベンタエリスリトールジフェニルジfosfate、ジシクロベンチルハイポジfosfate、ジネオベンチルハイポfosfate、フェニルビロカテコールfosfate、エチルビロカテコールfosfate、ジビロカテコールハイポジfosfateである。

【0030】ここで特にヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルが流动性、耐熱性、耐衝撃性のバランス上、好ましく、上記ヒドロキシル基を含有していない有機リン化合物と併用してもよい。

【0031】上記、ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルとは、トリクレジルfosfateやトリフェニルfosfateやそれらの縮合リン酸エステル等に1個または2個以上のフェノール性水酸基を含有したリン酸エステルであり、例えば下記の化合物である。

【0032】

【化2】

【0035】本発明のリン系難燃剤の赤リンは、一般的の赤リンの他に、その表面をあらかじめ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の皮膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物及び熱硬

(5)

特開平6-179823

7

化性樹脂よりなる皮膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の皮膜の上に熱硬化性樹脂の皮膜で二重に被覆処理されたものなどである。

【0036】本発明のリン系難燃剤の無機系リン酸塩は、ポリリン酸アンモニウムが代表的である。

【0037】そして、無機系難燃剤は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイド、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズの水和物等の無機金属化合物の水和物、酸化マグネシウム、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化鉄、酸化銅、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マンガン、酸化亜鉛等の金属酸化物、及びホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、ムーカルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等である。これらは、一種でも二種以上を併用してもよい。

【0038】本発明の(C)成分の難燃助剤は、①ヒンダードフェノール系酸化防止剤及び過酸化物分解剤、②ジカルボン酸アミド、③炭化水素系化合物被覆シリカから選ばれた一種または二種以上の難燃助剤である。

【0039】上記第一番目の難燃助剤は、ヒンダードフェノール系酸化防止剤と過酸化物分解剤とを併用することが必須である。前者は、ラジカル連鎖禁止剤として、後者は、系中に生成した過酸化物をさらに安定なアルコール類に分解して自動酸化を防止する。

【0040】上記ヒンダードフェノール系酸化防止剤は、2, 6-ジターシャルブチル-4-メチルフェノール、スタイルネイティドフェノール、n-オクタデシル3-(3, 5-ジターシャルブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャルブチルフェノール)、2-ターシャルブチル-6-(3-ターシャルブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-(1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジターシャルベンチルフェニル)エチル)-4, 6-ジターシャルベンチルフェニルアクリレート、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-ターシャルブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-ターシャルブチルフェノール)、アルキレイテッドビスフェノール、テトラキス[メチレン3-(3, 5-ジターシャルブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、3, 9-ビス[2-(3-(3-ターシャルブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-ブロピオニロキシ)-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ{5. 5}ウンデカン等である。

【0041】また、上記過酸化物分解剤は、トリスノニルフェニルホスファイト、トリフェニルホスファイト、

10

20

30

40

50

8

トリス(2, 4-ジターシャルブチルフェニル)ホスファイト等の有機リン系過酸化物分解剤またはジラウリル3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル3, 3'-チオジプロピオネート、2-メルカブトベンズイミダゾール等の有機イオウ系過酸化物分解剤である。

【0042】上記第二番目の難燃助剤であるジカルボン酸アミドは、シュウ酸アミド(オキサミド)、マロン酸アミド、コハク酸アミド、グルタル酸アミド、アジピン酸アミド、スペリン酸アミド、アゼライン酸アミド、セバシン酸アミド、ウンデカン二酸アミド等の飽和ジカルボン酸アミド、マレイン酸ジアミド、イタコン酸ジアミド等の不飽和ジカルボン酸アミド、及びフタル酸ジアミド等の芳香族ジカルボン酸アミド等である。ここで、特に窒素含有量の高いシュウ酸アミド(オキサミド)が最も優れている。

【0043】上記第三番目の難燃助剤である炭化水素系化合物被覆シリカは、無定形の二酸化ケイ素であるシリカ表面に炭化水素系化合物系のシランカップリング剤で処理したものである。

【0044】上記シランカップリング剤は、p-スチルトリメトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス(βメトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のビニル基含有シラン、β-(3, 4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシシラン、及びN-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシランである。ここで、特に熱可塑性樹脂と構造が類似した単位を有するシランカップリング剤が好ましく、例えば、スチレン系樹脂に対しては、p-スチルトリメトキシシランが好適である。

【0045】シリカ表面へのシランカップリング剤の処理は、湿式法と乾式法に大別される。湿式法は、シリカをシランカップリング剤溶液中で処理し、その後乾燥させる方法であり、乾式法は、ヘンシェルミキサーのような高速攪拌はん可能な機器の中にシリカを仕込み、攪拌しながらシランカップリング剤液をゆっくり滴下し、その後熱処理する方法である。

【0046】本発明の樹脂組成物の難燃性をさらに一層向上させる場合には、必要に応じてトリアジン骨格含有化合物、シリコーン樹脂、ポリホスファゼン、フッ素系

(6)

特開平6-179823

9

樹脂を配合してもよい。

【0047】上記トリアジン骨格含有化合物の具体例としては、メラミン、メラム、メロン、メラミンシアヌレート、サクシノグアナミン、アジボグアナミン、メチルグルタログアナミン、リン酸メラミン、メラミン樹脂、B Tレジン等を挙げることができるが、特にメラミンシアヌレートが好ましい。

【0048】上記フッ素系樹脂は、樹脂中にフッ素原子を含有する樹脂である。その具体例として、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体等を挙げることができる。また、耐ドリップ性を損わない程度に必要に応じて上記含フッ素モノマーと共に重合体可能なモノマーとを併用してもよい。

【0049】これらのフッ素系樹脂の製造方法は、米国特許第2, 393, 697号明細書及び米国特許第2, 534, 058号明細書に開示され、例えばテトラフルオロエチレンを水性媒体中で過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等のラジカル開始剤を用いて、7~70kg/cm²の加圧下、0~200°Cの温度で重合し、次いで懸濁液、分散液または乳濁液から凝聚により、または沈殿によりポリテトラフルオロエチレン粉末が得られる。

【0050】本発明の樹脂組成物の流動性を向上させる場合には、必要に応じて、脂肪族炭化水素系、高級脂肪酸系、高級脂肪酸エステル系、高級脂肪酸アミド系、高級脂肪族アルコール系、金属石鹼系等の加工助剤を配合することができる。

【0051】本発明の樹脂組成物は、(A) 热可塑性樹脂100重量部に対して、(B) 難燃剤が1~30重量部、(C) 難燃助剤が0.1~30重量部の範囲にあることが好ましい。ここで上記範囲内では、成形加工性(流動性)、難燃性、耐衝撃性及び耐熱性のバランス特性が優れている。

【0052】本発明の樹脂組成物は、上記各成分を市販の単軸押出機あるいは、二軸押出機などで例えば溶融混*

$$\eta_{sp}/c = \frac{t_1/t_0 - 1}{c}$$

【0059】一方、(A) 成分のPPEの還元粘度 η_{sp}/c については、0.1gをクロロホルムに溶解し、濃度0.5g/dlの溶液とし、上記と同様に測定した。

(3) アイソット衝撃強度: ASTM-D256に準拠した方法で23°Cで測定した(Vノッチ、1/8インチ試験片)。

【0060】(4) ビカット軟化温度: ASTM-D1525に準拠した方法で測定し、耐熱性の尺度とした。

(5) メルトフローレート(MFR): 流動性の指標でASTM-D-1238に準拠した方法で測定した。荷

10

*練することにより得られるが、その際にその他の酸化防止剤、ベンゾトリアゾールやヒンダードアミン等の紫外線吸収剤、錫系熱安定剤、ステアリン酸やステアリン酸亜鉛等の滑剤、充填剤、ガラス繊維等の補強剤、染料や顔料等の着色剤等を必要に応じて添加することができる。

【0053】このようにして得られた本発明の組成物を例えば、射出成形または押出成形することにより、成形加工性(流動性)、難燃性、耐熱性及び耐衝撃性の優れた成形品が得られる。

【0054】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限を受けるものではない。なお、実施例、比較例における測定は、以下の方法もしくは測定機器を用いて行った。

【0055】(1) ゴム重量平均粒子径: ゴム変性スチレン系樹脂の重量平均粒子径は、樹脂組成物の超薄切片法により撮影した透過型電子顕微鏡写真中のブタジエン系重合体粒子径を求め、次式により算出する。

【0056】

$$\text{重量平均粒子径} = \sum N_i \cdot D_i^4 / \sum N_i \cdot D_i^3$$

(ここにN_iは、粒子径がD_iであるブタジエン系重合体粒子の個数である。)

(2) 還元粘度 η_{sp}/c

ゴム変性スチレン系樹脂1gにメチルエチルケトン18mlとメタノール2mlの混合溶媒を加え、25°Cで2時間振盪し、5°C、18000rpmで30分間遠心分離する。上澄液を取り出しメタノールで樹脂分を析出させた後、乾燥した。

【0057】このようにして得られた樹脂0.1gをトルエンに溶解し、濃度0.5g/dlの溶液とし、この溶液10mlをキャノンーフェンスケ型粘度計に入れ、30°Cでこの溶液流下秒数t₁を測定した。一方、別に同じ粘度計で純トルエンの流下秒数t₀を測定し、以下の式により算出した。

【0058】

【数1】

$$(\text{C: ポリマー濃度 g/dl})$$

40 重5kg、溶融温度200°Cの条件で1分間あたりの押出量(g/10min)から求めた。

【0061】(6) 難燃性

UL-94に準拠したVB(Vertical Burning)法により評価した(1/8インチ及び1/12インチ試験片での評価)。

【0062】(7) 炭化残渣及び熱分解温度(熱重量天秤試験)

島津熱分析装置DT-40を用いて、空気気流下、10°C/分で昇温し、500°Cでの組成物全体の残渣を求めた。一方では、難燃剤、難燃助剤等の樹脂成分以外の成

50

(7)

特開平6-179823

11

分の500℃での合計の残渣を求めておき、前者から後者を差し引くことにより樹脂由来の炭化残渣を算出した。

【0063】一方、上記測定に於いて、1重量%減量温度を熱分解温度とし、熱安定性の尺度とした。

【0064】実施例、比較例で用いる各成分は以下のもの用いた。

*

ポリブタジエン

スチレン

エチルベンゼン

ミネラルオイル

α-メチルスチレン2量体

1, 1-ビス(t-ブチルバーオキシ)-3, 3, 5-

トリメチルシクロヘキサン

次いで、上記混合液を攪拌機付の直列4段式反応機に連続的に送液して、第1段は攪拌数190 rpm、126℃、第2段は50 rpm、133℃、第3段は20 rpm、140℃、第4段は20 rpm、155℃で重合を行った。引き続きこの固形分73%の重合液を脱押装置に導き、未反応单量体及び溶媒を除去し、ゴム変性スチレン樹脂を得た(HIPS-1と称する)。得られたゴム変性スチレン樹脂を分析した結果、ゴム含量は14重量%、ゴムの重量平均粒子径は2.4 μm、還元粘度 η_{sp}/c は0.53 d1/gであった。

【0067】② ポリフェニレンエーテル(PPE)の製造

酸素吹き込み口を反応機底部に有し、内部に冷却用コイル、攪拌羽根を有するステンレス製反応機の内部を窒素で充分置換したのち、臭化第2銅5.4.8 g、ジ-n-ブチルアミン111.0 g、及びトルエン20リットル、n-ブタノール16リットル、メタノール4リットルの混合溶媒に2, 6-キシリノール8.75 kgを溶解して反応機に仕込んだ。攪拌しながら反応機内部に酸素を吹き込み続け、内温を30℃に制御しながら180分間重合を行った。重合終了後、析出したポリマーを濾別した。これにメタノール/塩酸混合液を添加し、ポリマー中の残存触媒を分解し、さらにメタノールを用いて充分洗浄した後乾燥し、粉末状のポリフェニレンエーテルを得た(PPEと称する)。還元粘度 η_{sp} は0.55 d1/gであった。

【0068】次いで、上記PPEとポリスチレン(旭化

12

*【0065】(イ) 热可塑性樹脂の製造

①ゴム変性スチレン系樹脂(HIPS-1) 製造

ポリブタジエン(シス1, 4結合/トランス1, 4結合/ビニル1, 2結合重量比=95/2/3)(日本ゼオン(株)製、商品名Nipol 122 OSL)を、以下の混合液に溶解し、均一な溶液とした。

【0066】

10.5重量%

72.2重量%

15.0重量%

2.0重量%

0.27重量%

0.03重量%

成工業(株)製商品名スタイロン685)を重量比で70/30で混合し、二軸押出機で350℃で溶融押出を行なった。得られたペレットをPPE-MBと称する。

【0069】(ロ) 難燃剤

① 有機リン化合物

a) ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルを含有した有機リン化合物の製造(FR-1)

フェノール122.7重量部(モル比2.0)、塩化アルミニウム0.87重量部(モル比0.01)をプラスコに取り90℃でオキシ塩化リン100重量部(モル比1.0)を1時間かけて滴下した。生成した中間体(I)にレゾルシン71.7重量部(モル比1.0)を加え、更に反応させた。反応を完結させるために、徐々に昇温し最終的には180℃まで温度を上げてエステル化を完了させた。次いで反応生成物を冷却し、水洗して触媒及び塩素分を除去してリン酸エステル混合物(以下FR-1と称する)を得た。この混合物をGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により分析したところ、下記式(3)ジフェニルレゾルシニルホスフェート(以下TPP-OHと称する)と、トリフェニルホスフェート(以下TPPと称する)と、下記式(5)の芳香族縮合リン酸エステル(以下TPPダイマーと称する)からなり、重量比がそれぞれ54.2/18.3/27.5であった。

【0070】

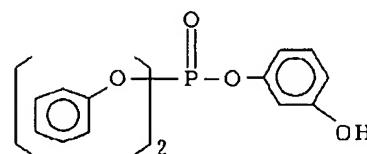
【化4】

40

30

(8)

13



特開平6-179823

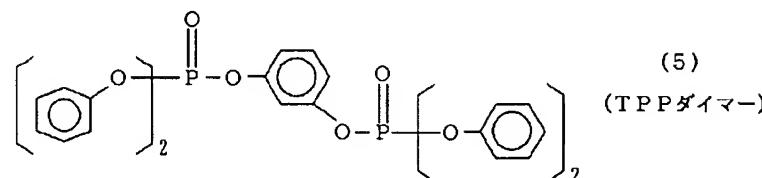
14

(TPP-OH)

(3)

(5)

(TPPダイマー)



【0071】b) ヒドロキシル基非含有芳香族系リン酸エステル (FR-2)

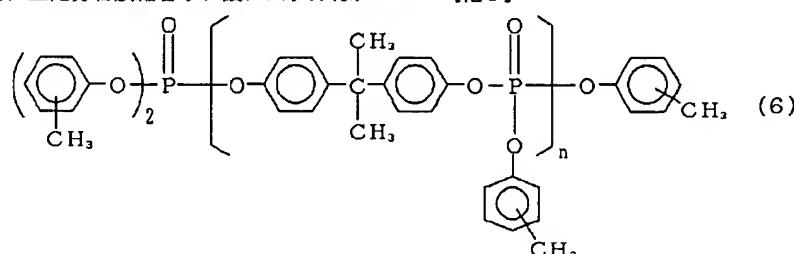
市販の、ビスフェノールA由来の芳香族縮合リン酸エステル (大八化学工業(株)製、商品名 CR741C (FR-2と称する)) を用いた。

【0072】また、上記芳香族縮合リン酸エステルは、*

* GPC分析によると、下記式(6)で表わされるTCP-A-ダイマーとTCP-A-オリゴマーとトリクレジルフォスフェート (TCP) からなり、重量比でそれぞれ80.4/14.1/5.5であった。

【0073】

【化5】



【0074】(但し、n=1:TCP-A-ダイマー
n≥2:TCP-A-オリゴマーと称する。)

c) ヒドロキシル基非含有芳香族系リン酸エステル (FR-3)

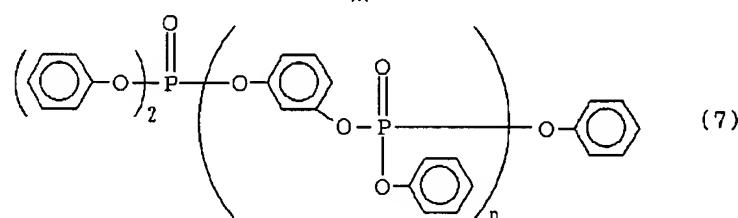
市販の芳香族縮合リン酸エステル (大八化学工業(株)製、商品名 CR733S (FR-3と称する)) を用いた。

* GPC分析によると、下記式(7)で表わされるTPPダイマーとTPPオリゴマーからなり、重量比でそれれ65/35であった。

【0076】

【化6】

※



【0077】(但し、n=1:TPPダイマー
n≥2:TPPオリゴマーと称する。)

d) ヒドロキシル基非含有芳香族系リン酸エステル (TPP)

市販の芳香族リン酸エステル (大八化学工業(株)製、商品名 TPP (TPPと称する)) を用いた。

【0078】② 赤リン

市販の樹脂被覆赤リン粉末 (焼成化工業(株)製、商品名 ノーパエクセル140) 以後、PRと称する)) を用いた。

【0079】(ハ) 難燃助剤

① ヒンダードフェノール系酸化防止剤

a) オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート (AO-1)

市販のヒンダードフェノール系酸化防止剤 (下記式(8)) (日本チバガイギー(株)製、商品名 イルガノックス1076 (AO-1と称する)) を用いた。

【0080】

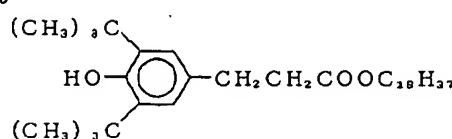
【化7】

50

(9)

特開平6-179823

15



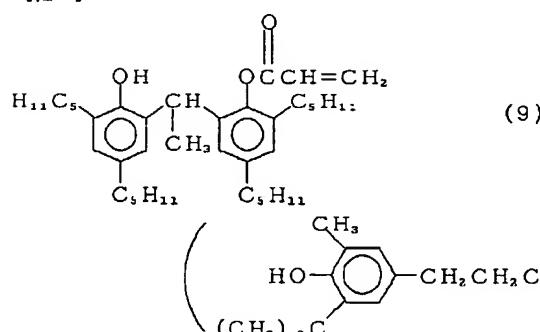
16

(8)

【0081】b) 2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ベンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-*t*-ベンチルフェニルアクリレート (A0-2)
市販のヒンダードフェノール系酸化防止剤 (下記式 (9)) (住友化学工業(株)製商品名 スミライザ 10-GS (A0-2と称する)) を用いた。

【0082】

【化8】

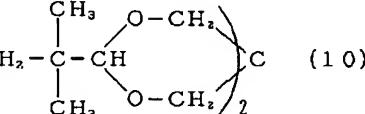


(9)

* 【0083】c) 3, 9-ビス [2-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニロキシ]-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサビロ [5, 5] ウンデカン (A0-3)
市販のヒンダードフェノール系酸化防止剤 (下記式 (10)) (住友化学工業(株)製商品名 スミライザ GA-80 (A0-3と称する)) を用いた。

【0084】

【化9】



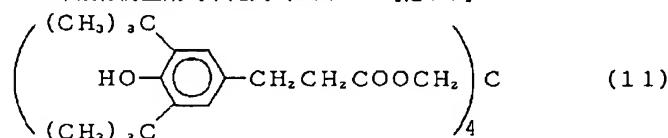
(10)

【0085】d) テトラキス [メチレン3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] メタン (A0-4)
市販のヒンダードフェノール系酸化防止剤 (下記式 (1)※)

※1) (住友化学工業(株)製商品名 スミライザ BP-101 (A0-4と称する)) を用いた。

【0086】

【化10】



(11)

【0087】② 過酸化物分解剤

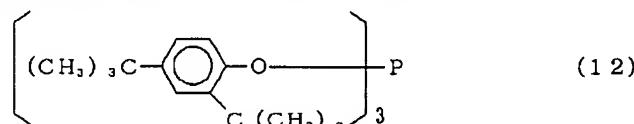
a) トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト (PD)

市販の有機リン系過酸化物分解剤 (下記式 (12)) ★

★ (住友化学工業(株)製商品名 スミライザ P-16 (PDと称する)) を用いた。

【0088】

【化11】



(12)

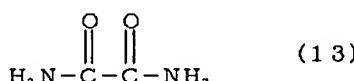
【0089】③ ジカルボン酸アミド

a) シュウ酸アミド(オキサミド)

市販のオキサミド (下記式 (13)) (東京化成工業(株)製) を用いた。

【0090】

【化12】



(13)

【0091】④ 炭化水素系化合物被覆シリカ

a) シリカ(無処理)(シリカ)

市販のシリカ(日本シリカ工業(株)製商品名 ニブシルVN3LP(シリカと称する)) を用いた。

50 【0092】b) 炭化水素系化合物被覆シリカ(被覆シ

(10)

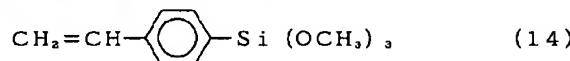
特開平6-179823

17

18

り力)

上記シリカ（無処理）100重量部に対して、p-ースチ
リルトリメトキシシラン（下記式（14））1重量部で
被覆した被覆シリカ（信越化学工業（株）製商品名 X*）



【0094】（二）その他の添加剤

① フッ素系樹脂（PTFE）

火種の滴下の抑制剤として、市販のポリテトラフルオロエチレン（三井デュポンフロロケミカル（株）製、商品名 テフロン6J（PTFEと称する））を用いた。PTFEの添加方法については、PPE-MB/PTFE/EBS（98/1/1（重量比））のマスターバッチを330℃で作成し、規定量になるように熱可塑性樹脂組成物に配合する方法により行なった。

【0095】② 加工助剤（EBS）

加工助剤として、市販のエチレンビスステアリン酸アミド（下記式（15））（花王（株）製商品名 カオーワックスEB-FF（EBSと称する））を用いた。

【0096】

[C₁₇H₃₆CONH]₂ (CH₂)₂ (15)

* - 42-2166（被覆シリカと称する）}を用いた。

【0093】

【化13】

実施例1～5、比較例1～4

HIPS/PPE-MB/FR-1/FR-2/RP/表1記載の難燃助剤/PTFE/EBSを、重量比で71/29/12/8/2.4/X/0.04/2.4の比率で機械的に混合し、東洋精機製作所製ラボプラストミルを用いて、溶融温度250℃、回転数50 rpmで7分間溶融した。このようにして得られた樹脂組成物から加熱プレスにより1/8インチ及び1/12インチ厚の試験片を作製し、難燃性、組成物の炭化残渣、熱分解温度、ピカット軟化温度、アイゾット衝撃強さ、及びMFRの評価を行なった。表1及び図1にその結果を示す。

【0097】

20 【表1】

(11)

特開平6-179823

19

20

表 1

例	難燃助剤(重量部) ヒンダードフェノール系酸化防止剤 PD	燃 燃 焼 性				樹脂由来 の炭化残 渣 (%)	MFR g/10分	アイソ ラジカル 衝撃さ h ² cm /cm	ビカット 軟化温度 (℃)				
		成形品厚さ1/8インチ		成形品厚さ1/12インチ									
		燃焼時間(秒) 平 基 最大	火種 の滴下	燃焼時間(秒) UL- 9.4 判定	火種 の滴下 最大								
比較例 1	0	0	3.1 11.5	無 V-1	7.5 19.7	有 V-2	23.6	21.4	6.5 8.8 9.4. 1				
実施例 1	0.24/0.24 A01/A02	0.24	3.1 7.4	無 V-0	5.1 12.5	無 V-1	24.4	28.3	6.4 9.1 9.2. 6				
比較例 2	0.24 A0-2	0	3.2 11.2	無 V-1	7.0 16.0	有 V-2	24.1	23.0	5.7 9.0 9.3. 3				
比較例 3	0.24/0.24 A01/A02	0	6.2 20.1	無 V-1	5.8 11.1	有 V-2	23.9	19.2	4.7 9.8 9.5. 0				
比較例 4	0	0.24 4.6	17.5	無 V-1	7.5 16.1	有 V-2	24.2	22.7	6.4 7.3 9.2. 7				
実施例 2	0.24 A0-1	0.24	2.4 6.3	無 V-0	4.0 6.3	有 V-2	24.7	24.1	6.8 7.3 9.2. 0				
実施例 3	0.48 A0-1	0.48	2.6 3.9	無 V-0	7.7 16.5	無 V-1	24.8	23.9	8.0 7.1 9.1. 6				
実施例 4	0.24 A0-3	0.24	4.1 9.2	無 V-0	7.2 23.5	有 V-2	24.6	24.0	6.0 7.4 9.3. 7				
実施例 5	0.24 A0-4	0.24	3.6 6.1	無 V-0	5.8 10.7	有 V-2	24.5	23.6	6.4 7.3 9.3. 1				

【0098】

(A) 热可塑性樹脂
樹脂組成物: HIPS/PPE-MB
(重量比) 71 29 FR-1 FR-2
12 8 2.4

(B) 難燃剤
有機リン化合物 / RP
X PTFE EBS
0.04 2.4

(C) 難燃助剤
フッ素系樹脂 加工助剤

表1及び図1によると、ヒンダードフェノール系酸化防止剤と過酸化物分解剤とを併用した場合のみ、樹脂の熱

(12)

特開平6-179823

21

安定性が高まつた結果、炭化残渣が増大して、難燃性が向上していることがわかる。

【0099】実施例6、7、比較例1~5

樹脂組成物を、HIPS/PPE-MB/FR-1/F
R-2/RP/表2記載の難燃助剤/PTFE/EBS*

22

* {71/29/13/9/2.4/X/0.04/2.4 (重量比)}に変更すること以外、実施例1と同様の実験を繰り返した。表2にその結果を示す。

【0100】

【表2】

表 2

例	難燃助剤 (重量部)	燃 燃 燃 性		成形品厚さ1/8インチ 成形品厚さ1/12インチ	MFR g/10分	アイソ ックト 衝撃強さ kg·cm/cm	ビカット 軟化温度 (°C)				
		燃焼時間(秒)									
		平均	最大								
比較例1	0	2.9	11.6	V-1 無	6.5 18.1	V-2 有	7.1 9.4 判定				
実施例6	1.0 (オキサミド)	1.9	4.1	V-0 無	3.1 6.3	無	V-0 7.6 判定				
実施例7	5 (被覆シリカ)	3.4	6.3	V-0 無	9.8 24.6	無	V-1 5.6 判定				
比較例5	5 (シリカ)	7.8	17.7	V-1 無	10.3 36.3	有	HB* 6.2 判定				

【0101】*HB: UL 94試験において、V-0、

V-1、V-2のいずれの燃焼ランクも達していないこと

※とを示す。

【0102】

(A)熱可塑性樹脂 (B)難燃剤 (C)難燃助剤 その他の添加剤

樹脂組成物:HIPS/PPE-MB 有機リン化合物/RP フッ素系樹脂 加工助剤

(重量比) 71 29 FR-1 FR-2 X PTFE EBS

13 9 2.4 0.04 2.4

表2によると、ジカルボン酸アミドまたは炭化水素化合物被覆シリカを、難燃助剤として用いると、難燃性が飛躍的に向上することがわかる。

【0103】実施例1、8~11

樹脂組成物を、HIPS/PPE-MB/表3記載の有機リン化合物/RP/A0-1/A0-2/PD/PT

(13)

特開平6-179823

23

24

FE/EBS {71/29/20/2, 4/0, 3/0, 3/0, 0.3/0, 0.4/2, 4 (重量比)}に変更すること以外、実施例1と同様の実験を繰り返した。表3にその結果を示す。

【0104】表3によると、ヒドロキシル基を含有して*

表 3

*いる有機リン化合物を用いた場合には、難燃性、流動性、耐熱性、及び耐衝撃性のバランス特性が優れていることがわかる。

【0105】

【表3】

例	難燃助剤(重量部)	燃 烧 性			M F R (g/10分)	アイソック ト衝撃強 さ (kg·cm /cm)	ピカット 軟化温度 (℃)			
		成形品厚さ1/8インチ								
		消滅時間(秒)	火種の 滴下	UL-94 判定						
		平均								
実施例1	FR-1(*1)/FR-2(*2)=12/8	3.1	無	V-0	6.4	9.1	92.6			
実施例8	FR-1(*1) 20	3.2	無	V-0	8.4	10.2	94.0			
実施例9	FR-2(*2) 20	3.2	無	V-0	5.5	6.2	89.9			
実施例10	FR-3(*3) 20	2.9	無	V-0	6.5	6.4	86.4			
実施例11	TPP(*4) 20	2.5	無	V-0	8.8	7.2	75.5			

【0106】

(A)熟可塑性樹脂 (B)難燃剤 (C)難燃助剤 その他の添加剤
樹脂組成物:HIPS/PPE-MB 有機リン化合物/RP A0-1/A0-2/PD フッ素系樹脂 加工助剤
(重量比) 71 29 20 2.4 0.24/0.24/0.24 PTPE EBS
0.04 2.4

*1 FR-1:ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステル

TPP-OH/TPP/TPP-ダイマー=54.2/18.3/27.5 (重量比)

*2 FR-2:ヒドロキシル基非含有芳香族系リン酸エステル

TCP-A-ダイマー/TCP-A-オリゴマー/TC
P=80.4/14.1/5.5 (重量比)

*3 FR-3:ヒドロキシル基非含有芳香族系リン酸エステル

TPP-ダイマー/TPP-オリゴマー=65/35
(重量比)

*4 TPP:ヒドロキシル基非含有芳香族系リン酸エ

ステルトリフェニルホスフェート

【0107】

【発明の効果】本発明の組成物は、従来の難燃剤を削減しても、高度な難燃性を有し、かつ、流動性、耐熱性、及び耐衝撃性の優れた樹脂組成物である。

【0108】この組成物は、家電部品、OA機器部品等に好適であり、これら産業界に果たす役割は大きい。

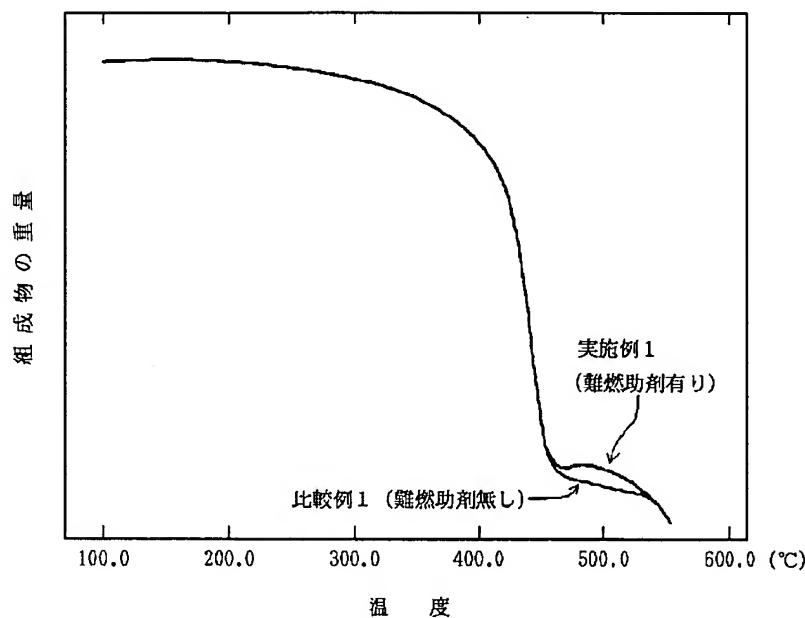
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1(難燃助剤有り)と比較例1(難燃助剤無し)の樹脂組成物の熱分解挙動を示した図である。縦軸及び横軸は、それぞれ、組成物の重量及び温度を示す。

(14)

特開平6-179823

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 K 5/49	K B Y	7242-4 J		
9/04	K C P	7242-4 J		